

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-214179

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

(51)IntCL  
C 08 L 23/06  
B 29 C 47/00  
C 08 J 5/18  
// (C 08 L 23/06  
23:08)

識別記号 LCD  
7107-4J  
7717-4F  
CES  
9267-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平4-17801

(22)出願日

平成4年(1992)2月3日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 竹内 軍司

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

(72)発明者 藤原 康隆

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

(72)発明者 茂木 義博

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

(74)代理人 弁理士 寺田 實

(54)【発明の名称】 ラップフィルム用樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 粘着性、透明性、強度、カッティング性、衛生性に優れ、燃焼時に有害ガスを発生することのないラップフィルム用の樹脂組成物及び該樹脂組成物を使用したラップフィルムの製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 密度0.925~0.940 g/cm<sup>3</sup>、流动性0.5~1.5.0 g/10分である高圧ラジカル重合法低密度ポリエチレン97~85重量%と密度0.860~0.890 g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレート0.4~20.0 g/10分であるエチレンとα-オレフィンとの共重合体3~15重量%からなる酸化防止剤を実質上含有しないラップフィルム用樹脂組成物及び該樹脂組成物を210℃以上260℃未満の成形温度で成形するラップフィルムの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高圧ラジカル重合法により得られる密度0.925~0.940 g/cm<sup>3</sup>でメルトフローレートが0.5~15.0 g/10分である低密度ポリエチレン97~85重量%と、密度が0.860~0.890 g/cm<sup>3</sup>でメルトフローレート0.4~20.0 g/10分であるエチレンとα-オレフィンとの共重合体3~15重量%からなる酸化防止剤を実質上含有しないラップフィルム用樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1の樹脂組成物を使用し、210℃以上260℃未満の成形温度でラップフィルムを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は食品包装に利用される包装用フィルム用の樹脂組成物及び該組成物を使用したラップフィルムの製造方法に関するものであり、特に電子レンジを利用した調理或は電子レンジを用いて食品を再加熱するのに適切なラップフィルム用の樹脂組成物及び該組成物を使用したラップフィルムの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリ塩化ビニルやポリ塩化ビニリデンなどのラップフィルムは燃焼時に有害ガスを発生するなどの欠点があるためポリエチレンのラップフィルムが提案された。しかし、密度0.917~0.924 g/cm<sup>3</sup>の低密度ポリエチレンでは耐熱性が不充分であった。

【0003】 低密度ポリエチレンを用いて得られるラップフィルムの耐熱性を改良する目的で、ポリエチレンとして酸化防止剤を添加しない特定組成の中密度ポリエチレンを使用した包装用フィルムの製造法が提案された（特開昭54-11987号公報）。しかしながら、この方法は押出時における樹脂温度を高くしなければならないため装置内でポリエチレンが劣化してゲルが生じやすく、これがフィルムの商品価値を低下させるので長時間の連続運転が困難であり、また得られたフィルムの粘着性が充分ではないので食品などの容器への密着性が低く、巻取機によって長尺に巻取った製品を小巻に巻替えるさいにフィルムがゆるんで商品価値を損なうなど実用的なラップフィルムの製造法とはいえない。

【0004】 特開昭54-11987号の問題点を解決する方法として、密度0.926~0.935 g/cm<sup>3</sup>の高圧法ポリエチレンを200~290℃の温度でTダイから押出す方法が提案された（特開昭61-100432）。しかし、この方法ではゲルや焼コゲ等の発生が抑えられるが、ラップフィルムの粘着性は不充分であり、使いにくいという欠点を有していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は粘着性があり、皿やドンブリ等と容易に密着し、食品と直接接する

ため衛生性に優れており、電子レンジに使用可能であり、透明性に優れ、適度な強度があり、カッティング性に優れたラップフィルム用の樹脂組成物及びその製造方法を提供することが本発明の課題である。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、高圧ラジカル重合法により得られる密度0.925~0.940 g/cm<sup>3</sup>でメルトフローレート0.5~15.0 g/10分である低密度ポリエチレン97~85重量%と、密度が0.860~0.890 g/cm<sup>3</sup>でメルトフローレート0.4~20.0 g/10分であるエチレンとα-オレフィンとの共重合体3~15重量%からなる酸化防止剤を実質上含有しないラップフィルム用樹脂組成物及び該組成物を使用したラップフィルムの製造方法により解決することができた。

【0007】 本発明に用いられる低密度ポリエチレンは、1000~3500気圧の高圧下でペーオキサイドなどのラジカル発生剤の存在下にエチレンを主成分とするモノマーを重合させる高圧ラジカル重合法により得られる。

【0008】 低密度ポリエチレンの密度は0.925~0.940 g/cm<sup>3</sup>であることが必要であり、0.926~0.935 g/cm<sup>3</sup>が好ましい。低密度ポリエチレンの密度が0.925 g/cm<sup>3</sup>未満では耐熱性が不充分である。0.940 g/cm<sup>3</sup>を超えると、柔軟性や粘着性や透明性が不充分となりラップフィルム用としては不適切である。

【0009】 また、メルトフローレート（JIS K6760により測定され、以後MFRと略称する）が0.5~15.0 g/10分であることが必要であり、0.9~12.0 g/10分であることが好ましい。低密度ポリエチレンのMFRが0.5 g/10分未満ではTダイでフィルム成形する場合に薄肉成形性に劣り、ゲルや焼けコゲの発生するような260℃以上での成形が必要となり好ましくない。また押出し圧力も高くなり、透明性も悪くなる。一方、15.0 g/10分を超えると、フィルムの強度が弱くなり好ましくない。

【0010】 低密度ポリエチレンの比率は97~85重量%であることが必要である。97重量%を超えると粘着性が不充分であり、85重量%未満ではカット性が悪く問題となる。この低密度ポリエチレンは抗酸化剤、防暴剤等の添加剤を実質的に含有しないことが、衛生性の面で必要である。実質上含有しないとは、抗酸化剤、防暴剤等が全く含有されないことが理想であるが、微量の混入はさしつかえないことを意味する。

【0011】 エチレンとα-オレフィンとの共重合体は粘着性付与のために使用されるゴム状物である。α-オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1等が用いられ、共重合比率はゴム的物性を示せばよ

く、特に限定されない。

【0012】粘着性付与のためには一般にロジン等のタッキファイバーが知られているが、これらは低分子量化合物であり、フィルム中に含まれていると食品と接触することにより食品に移行する可能性があり好ましくない。そこで、粘着性があり、しかも分子量が大きい化合物で、しかも燃やしても有害ガスを発生しないような物質につき、鋭意検討した結果、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体を一定量添加することにより目的を達成できることを見出した。

【0013】エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体は、短鎖分岐や不飽和をもち、分子間凝集力が弱く、分子運動性が大きいため、自由エネルギーが大きく、他の材料と親和性の強い分子末端や短鎖分岐が表面に出やすいため粘着性をもつものと考えられる。エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体と構造的に類似している炭化水素系ゴムであるポリブタジエンやポリイソブレンは不飽和基を沢山もつために成形時の熱安定性の面から、酸化防止剤が必要であり、本発明の目的には合わない。衛生性の面から、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体は抗酸化剤等の添加剤を実質的に含有しないことが必要である。

【0014】エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体の密度は0.860~0.890 g/cm<sup>3</sup>であることが必要である。0.890 g/cm<sup>3</sup>を超えると充分な粘着性を与えることができず、0.860 g/cm<sup>3</sup>未満は製造困難である。MFRは0.4~20.0 g/10分であることが必要であり、0.7~15.0 g/10分であることが好ましい。MFRが0.4 g/10分未満では期待する粘着性能が得られず、透明性にも悪影響し好ましくなく、20.0 g/10分を超えると成形安定性やフィルムが不均一となり好ましくない。

【0015】エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体の組成物中の比率は3~15重量%が必要である。3重量%未満では粘着性付与が充分でなく、15重量%を超えると、粘着性が強すぎてくり出し性が悪くなりラップフィルムとして使用するときカット性が悪いという問題が生じ好ましくない。

【0016】本発明の樹脂組成物は、上記低密度ポリエチレンとエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体とを所定量配合してなる樹脂組成物である。添加の順序については特に制限はなく、各成分を順次あるいは同時に配合してもよい。また、混合のみでなく、混練して調製してもよく、その方法としては、溶融混練法が好ましい。混練はヘンシェルミキサー等を用いて行われ、混練はパンパリーミキサー、単軸、二軸押出機が通常用いられる。

【0017】本発明の樹脂組成物からラップフィルムを製造するには、通常のTダイフィルム製造装置を使用すればよい。このとき、成形温度は210°C以上260°C未満が必要であり、特に220°C以上255°C未満が望

ましい。260°C以上では、押出機内及びダイ内での劣化によるメヤニや焼けコゲによるフッショアいやゲルが生成し、長期連続生産性に欠け好ましくない。また、得られるラップフィルムに臭いがあり好ましくない。210°C未満では、成形速度、薄肉成形性が悪くなり、好ましくない。

#### 【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。尚、実施例中の物性評価は以下の方法によった。

イ) 厚み

ラップフィルムの厚みをダイヤルゲージ式フィルム厚み計で測定した。厚み12 μmを目標に成形した。

ロ) 透明性

ラップフィルムのヘイズをASTM-D-1003に準拠し村上色彩技術研究所製デジタルヘイズメーターで測定した。

ハ) 強伸度

ラップフィルムの降伏強度、破断強度、破断伸度をJIS-Z-1702に準拠しフィルムサンプルは幅1.5 mmの短冊型、引張り速度500 mm/分で測定した。

二) 突き刺し強度

ラップフィルムの突き刺し強度をJAS(農林省告示1019号)A法に準拠し突き刺し速度50 mm/分で測定した。

ホ) 粘着性

ラップフィルムの粘着性は2枚のフィルムを10 cm×10 cmの面積で密着させ、それを引っ張り試験機で上下に剥離する時の抵抗力で示した。剥離速度は100 mm/分で測定した。○は抵抗力が70 g/100 cm<sup>2</sup>以上で、粘着性が良好なもの。×は抵抗力が70 g/100 cm<sup>2</sup>未満で、粘着性が不足しているもの。

ヘ) 繰出性

ラップフィルムの繰出性は小巻のフィルム方端を固定した時小巻の自重落下を観察した。○は小巻が自重落下し、繰出性が良好なもの。×は小巻が自重落下せず、繰出性が良くないもの。

ト) カッティング性

ラップフィルムのカッティング性は小巻を小箱に充填し、小箱の金属刃でラップフィルムを切断した時の手切り性を官能で評価した。○はラップフィルムが軽快に切断され、カッティング性が良好なもの。×はラップフィルムが伸びて切断がスムーズでなく、カッティング性が良くないもの。

チ) 耐熱性

ラップフィルムの耐熱性はDSCでのフィルムの融解ピーク温度で示した。

リ) 臭い

ラップフィルムの臭いは官能で評価した。○は劣化臭や焦げ臭がなく、異臭のないもの。×は劣化臭あるいは焦げ臭があつたり異臭があり臭いの悪いもの。

### 又) ゲル

ラップフィルムのゲルはフィルム観察において長さ 5 m 以上のゲルマークが幅 30 cm 長さ 20 m の小巻 1 本中に 1 個でも存在する小巻が 30 小巻中何本あるかで評価した。○は 3 本以下。×は 4 本以上。

#### 【0019】実施例 1

高压ラジカル重合法により生産された密度 0.929 g/cm<sup>3</sup>、MFR 7.0 g/10分の低密度ポリエチレンを 95 重量% と中低圧法で配位アニオン重合触媒を用いてつくられた密度 0.865 g/cm<sup>3</sup>、MFR 2.0 g/10分のエチレンとブテンー 1 の共重合体 5 重量% を用いて混合後、押出機でペレタイズした。このペレットを口径 9.0 mm (L/D = 2.9) の押出機とダイ幅 9.0 mm の T ダイ及び直径 4.5 mm の冷却ロール 2 本とエアナイフを備えたキャストフィルム成形機を用いて、ダイ直下の樹脂温度 250 °C に於て速度 5.0 m/分で厚さ 12 μm のキャストフィルムを成形した。T ダイより押出された樹脂はエアーギャップ約 4.5 mm を通過後、エアナイフで第 1 冷却ロールに押付けられた後第 2 冷却ロールを通過し冷却され、巻き取られる。巻き取られたフィルムは幅 30 cm、長さ 20 m に小巻され、ラップフィルムとして評価に用いた。得られたラップフィルムの物性評価結果を表 1 に示した。フィルム物性及びラップ特性共に満足できる結果であった。

#### 【0020】実施例 2

エチレンと α-オレフィンとの共重合体として、密度 0.865 g/cm<sup>3</sup>、MFR 3.0 g/10分であるエチレンとヘキセンー 1 の共重合体を使用した以外は実施例 1 と同様にキャストフィルムを成形した。得られたラップフィルムの物性評価結果を表 1 に示した。フィルム物性及びラップ特性共に満足できる結果であった。

#### 【0021】実施例 3

エチレンと α-オレフィンとの共重合体として、密度 0.865 g/cm<sup>3</sup>、MFR 1.5 g/10分であるエチレンとプロピレンとの共重合体を使用した以外は実施例 1 と同様にキャストフィルムを成形した。得られたラップフィルムの物性評価結果を表 1 に示した。フィルム物性及びラップ特性共に満足できる結果であった。

#### 【0022】実施例 4

低密度ポリエチレンの代わりに密度 0.926 g/cm<sup>3</sup>、MFR 5.5 g/10分である高压ラジカル重合法低密度ポリエチレン 87 重量% と密度 0.880 g/cm<sup>3</sup>、MFR 2.0 g/10分であるエチレンとブテンー 1 の共重合体 13 重量% を使用した以外は実施例 1 と同様にキャストフィルムを成形した。得られたラップフィルムの物性評価結果を表 1 に示した。フィルム物性及びラップ特性共に満足できる結果であった。

#### 【0023】実施例 5

密度 0.932 g/cm<sup>3</sup>、MFR 7.0 g/10分であ

る高压ラジカル重合法低密度ポリエチレンと、密度 0.862 g/cm<sup>3</sup>、MFR 3.0 g/10分であるエチレンとプロピレンとの共重合体を使用した以外は、実施例 1 と同様にキャストフィルムを成形した。得られたラップフィルムの物性評価結果を表 1 に示した。フィルム物性及びラップ特性共に満足できる結果であった。

#### 【0024】実施例 6

密度 0.930 g/cm<sup>3</sup>、MFR 12.0 g/10分である高压ラジカル重合法低密度ポリエチレン 90 重量% と密度 0.867 g/cm<sup>3</sup>、MFR 2.0 g/10分であるエチレンとブテンー 1 の共重合体 10 重量% を使用した以外は実施例 1 と同様にキャストフィルムを成形した。得られたラップフィルムの物性評価結果を表 1 に示した。フィルム物性及びラップ特性共に満足できる結果であった。

#### 【0025】実施例 7

密度 0.930 g/cm<sup>3</sup>、MFR 1.5 g/10分である高压ラジカル重合法低密度ポリエチレン 90 重量% と密度 0.865 g/cm<sup>3</sup>、MFR 15.0 g/10分であるエチレンとブテンー 1 の共重合体 10 重量% を使用した以外は実施例 1 と同様にキャストフィルムを成形した。得られたラップフィルムの物性評価結果を表 1 に示した。フィルム物性及びラップ特性共に満足できる結果であった。

#### 【0026】比較例 1

密度 0.915 g/cm<sup>3</sup>、MFR 2.0 g/10分であるエチレンとブテンー 1 の共重合体を使用した以外は実施例 1 と同様にキャストフィルムを成形した。得られたラップフィルムの物性評価結果を表 1 に示した。ラップフィルムは粘着性が弱くラップ特性に劣る結果であった。

#### 【0027】比較例 2

密度 0.865 g/cm<sup>3</sup>、MFR 0.2 g/10分であるエチレンとブテンー 1 の共重合体を使用した以外は実施例 1 と同様にキャストフィルムを成形した。得られたラップフィルムの物性評価結果を表 1 に示した。ラップフィルムは透明性が低く、粘着性が弱く、ゲル発生が多くラップとして好ましくないものであった。

#### 【0028】比較例 3

実施例 1 の低密度ポリエチレンを 80 重量% とエチレンとブテンー 1 の共重合体を 20 重量% を使用した以外は実施例 1 と同様にキャストフィルムを成形した。得られたラップフィルムの物性評価結果を表 1 に示した。ラップフィルムは繰出し性が悪く、カッティング性が低下しラップ特性に劣る結果であった。

#### 【0029】比較例 4

高压ラジカル重合法低密度ポリエチレンのみで実施例 1 と同様にキャストフィルムを成形した。得られたラップフィルムの物性評価結果を表 1 に示した。ラップフィルムは粘着性が弱くラップ特性に劣る結果であった。

【0030】比較例5

密度0.919 g/cm<sup>3</sup>、MFR 8.0 g/10分である高圧ラジカル重合法低密度ポリエチレンを使用した以外は実施例1と同様にキャストフィルムを成形した。得られたラップフィルムの物性評価結果を表1に示した。ラップフィルムは耐熱性が悪く、カッティング性が低下しラップ特性に劣る結果であった。

【0031】比較例6

実施例1のキャストフィルム成形時のダイ直下の樹脂温度を280℃にした以外は実施例1と同様に成形した。得られたラップフィルムの物性評価結果を表1に示した。ラップフィルムは臭いが悪くラップ特性に劣る結果であった。

【0032】

【表1】

表 1 (1)  
【0033】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
密度	g/cm <sup>3</sup>	0.929	0.929	0.929	0.926	0.932	0.930	0.930
MFR	g/10分	7.0	7.0	7.0	5.5	7.0	12.0	1.5
比率	重量%	95	95	95	87	95	90	90
α-セリジン	-	ブテン-1	ヘキセン-1	ブロビレン	ブテン-1	ブロビレン	ブテン-1	ブテン-1
エチレンとα-オレフィンとの共重合体	密度 g/cm <sup>3</sup>	0.865	0.865	0.865	0.880	0.862	0.867	0.865
MFR	g/10分	2.0	3.0	1.5	2.0	3.0	2.0	15.0
比率	重量%	5	5	5	13	5	10	10
成形条件	成形温度 ℃	250	250	250	250	250	250	250
	成形速度 m/分	50	50	50	50	50	50	50
成形条件	厚み μm	12	12	12	12	12	12	12
透明性(%)	%	0.8	0.6	1.0	0.9	0.9	1.1	0.6
降伏強度(引)	kg/cm <sup>2</sup>	165	165	160	155	180	170	175
引	kg/cm <sup>2</sup>	115	110	110	115	125	120	130
フィルム物性	破壊強度(引)	kg/cm <sup>2</sup>	190	200	180	200	190	160
引	kg/cm <sup>2</sup>	130	150	130	135	135	100	160
フィルム物性	破壊伸び(引)	%	390	400	380	400	400	450
引	%	550	500	550	550	600	700	470
ラップ特性	突刺強度	kg	47	50	45	48	47	44
ラップ特性	粘着性	-	○	○	○	○	○	○
ラップ特性	カッティング性	-	○	○	○	○	○	○
ラップ特性	繰出し性	-	○	○	○	○	○	○
ラップ特性	耐熱性	℃	117	117	117	115	119	118
ラップ特性	臭い	-	○	○	○	○	○	○

表 1 (2)

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
密度	g/cm <sup>3</sup>	0.929	0.929	0.929	0.929	0.919	0.929
低燃点ポリエチレン	MFR g/10分	7.0	7.0	7.0	7.0	8.0	7.0
比 重	重畳%	95	95	80	100	95	95
α-カルボン	一	アチノン-1	アチノン-1	アチノン-1	一	ブチノン-1	ブチノン-1
エチレンヒドロ-オレ フィンとの共重合体	密度	g/cm <sup>3</sup>	0.915	0.865	0.865	—	0.865
MFR	g/10分	2.0	0.2	2.0	—	2.0	2.0
比 重	重畳%	5	5	20	0	5	5
成形温度	℃	250	250	250	250	250	280
成形条件	m/分	50	50	50	50	50	50
厚み	μm	12	12	12	12	12	12
透明性(%)	%	0.8	3.5	0.5	1.2	0.6	0.6
降伏強度(%)	kg/cm <sup>2</sup>	200	160	137	155	145	160
フィルム物性	" (3)	"	145	115	100	110	100
破断強度(%)	kg/cm <sup>2</sup>	230	200	170	180	180	180
" (3)	"	165	155	150	130	135	115
破断伸長(%)	%	380	370	450	420	400	370
" (3)	"	500	500	600	600	500	540
突刺強度	kg	62	49	40	45	45	45
ゲル	—	○	×	○	○	○	○
ラップ特性	粘着性	—	×	○	×	○	○
ナッティンガ性	—	○	○	○	○	○	○
柔軟性	—	○	○	×	○	○	○
耐熱性	℃	124	118	116	119	107	117
臭い	—	○	×	○	○	○	×

【0034】

【発明の効果】粘着性、透明性、強度、カッティング性、衛生性に優れ、燃焼時に有害ガスを発生することの

ないラップフィルム用の樹脂組成物及びラップフィルムの製造方法が得られた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 29 K 23:00